



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106086502 B

(45)授权公告日 2018.12.04

(21)申请号 201610459169.2

(22)申请日 2011.03.11

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106086502 A

(43)申请公布日 2016.11.09

(30)优先权数据

12/723,020 2010.03.12 US

12/723,044 2010.03.12 US

(62)分案原申请数据

201180023944.5 2011.03.11

(73)专利权人 克斯塔里克公司

地址 美国马萨诸塞州

(72)发明人 娜兹拉·戴德范德

克里斯托弗·A·舒

艾伦·C·伦德

乔纳森·C·特伦克尔

约翰·克海伦

(74)专利代理机构 上海和跃知识产权代理事务

所(普通合伙) 31239

代理人 胡艳

(51)Int.Cl.

G22C 5/06(2006.01)

G25D 3/64(2006.01)

G25D 5/10(2006.01)

G25D 5/12(2006.01)

B32B 15/01(2006.01)

(56)对比文件

US 5225253 A,1993.07.06,权利要求1-7.

SU 1035655 A,1983.08.15,摘要.

US 2009/218127 A1,2009.09.03,说明书第52、76段.

US 2010/0028714 A1,2010.02.04,说明书第35、43、57、71-73段.

US 2009283410 A1,2009.11.19,说明书第10-13、22-45、58-59、76-77段.

WO 2006/063468 A1,2006.06.22,说明书第3页最后1段、第12页第3段、权利要求2.

审查员 张艳艳

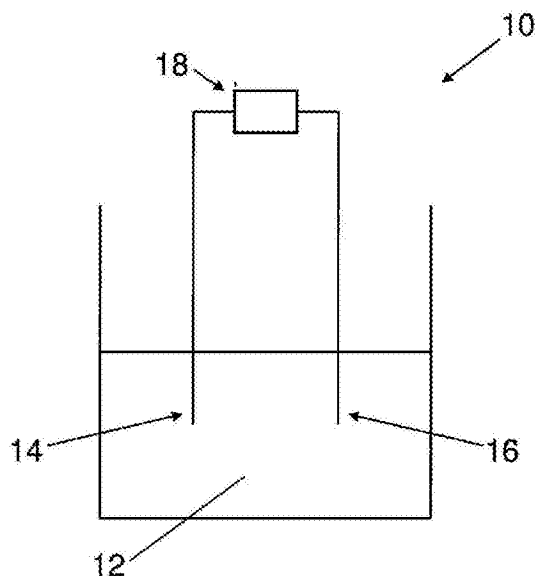
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

具有涂层的物件及涂布方法

(57)摘要

公开了一种具有涂层的物件以及用于涂布涂层的方法。所述物件可以包括基材以及形成于该基材上的含银涂层。在一些实施方式中,涂层包含银基合金,例如银-钨合金。在一些情况下,涂层可以包含至少两层。例如,涂层可以包括包含银基合金的第一层、以及包含贵金属的第二层。涂层可以显示理想的性质和特性,诸如耐久性(例如,耐磨性)、硬度、耐腐蚀性、和高导电性,这些性质和特征例如在电气用途和/或电子用途中是有利的。在一些情况下,可以利用电沉积工艺来涂布涂层。



1. 一种物件,包括:

基材;以及

形成在所述基材上的涂层,所述涂层包含银基合金,所述银基合金包含钨和/或钼,所述银基合金为固溶体,并且所述银基合金具有小于1微米的平均粒径。

2. 根据权利要求1所述的物件,其中,所述银基合金的平均粒径小于100nm。

3. 根据权利要求1所述的物件,其中,利用电沉积工艺形成所述涂层。

4. 根据权利要求1所述的物件,其中,在电沉积浴中形成所述涂层。

5. 根据权利要求1所述的物件,其中,所述银基合金的平均粒径小于所述涂层厚度的50%。

6. 根据权利要求1所述的物件,其中,所述涂层的厚度大于5微英寸。

7. 根据权利要求1所述的物件,其中,所述银基合金具有面心立方结构。

8. 根据权利要求1所述的物件,其中,所述基材包含铜。

9. 根据权利要求1所述的物件,其中,所述涂层还包括含镍层。

10. 根据权利要求1所述的物件,其中,所述涂层还包括包含Ru、Os、Rh、Re、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、或其组合的层。

11. 一种沉积涂层的方法,包括:

提供阳极、阴极、与所述阳极和所述阴极相联的电沉积浴、以及连接到所述阳极和所述阴极的电源;以及

驱动所述电源以在基材上电沉积涂层,所述涂层包含银基合金,所述银基合金还包含钨和/或钼,所述银基合金为固溶体,其中所述银基合金具有小于1微米的平均粒径。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述银基合金具有小于100nm的平均粒径。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述涂层的厚度大于5微英寸。

14. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述基材包含铜。

15. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述涂层包括多层。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述多层中的至少一层包含Ru、Os、Rh、Re、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、或其组合。

17. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述多层中的至少一层包含Ni和/或Co。

18. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述银基合金的平均粒径小于所述涂层厚度的50%。

19. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述浴包含银离子以及钨和/或钼离子。

20. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述浴包含烷基羧酸。

21. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述浴包含取代吡啶化合物。

22. 根据权利要求15所述的方法,其中,所述浴包含含有酰亚胺官能团的化合物。

23. 根据权利要求16所述的方法,其中,所述浴具有从7.0至9.0的pH值。

具有涂层的物件及涂布方法

[0001] 本申请为201180023944.5的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明总体上涉及具有涂层的物件及相关方法。在一些实施方式中,所述涂层是金属且通过电沉积涂布。

背景技术

[0003] 可以将许多类型的涂层涂布在基材上。电沉积是用于沉积这种涂层的常用技术。电沉积通常涉及到向置于电沉积浴中的基材施加电压从而还原电沉积浴中的金属离子,其以金属或金属合金涂层的形式沉积在基材上。可以利用电源在阳极与阴极之间施加电压。阳极或阴极中的至少一个可用作被涂布的基材。在一些电沉积工艺中,诸如在电脉冲沉积、交流电沉积、或反向脉冲沉积中,可以以复杂波形施加电压。

[0004] 可以利用例如电沉积的工艺来沉积贵金属和贵金属合金涂层。在一些用途中,由于反复摩擦表面因而涂层会至少部分地磨损。这种作用是不受欢迎的,特别是当涂布涂层至少部分是为了改善导电性的场合,因为此作用会增加涂层的电阻。

发明内容

[0005] 本发明提供具有涂层的物件及相关方法。

[0006] 在一个方面中,提供一种沉积涂层的方法。该方法包括提供阳极、阴极、与阳极和阴极相联的电沉积浴、以及连接到阳极和阴极的电源。该方法还包括驱动电源以使涂层电沉积在基材上。所述涂层包含银基合金。该银基合金还包含钨和/或钼。银基合金具有小于1微米的平均粒径。

[0007] 在另一方面中,提供一种沉积涂层的方法。该方法包括提供阳极、阴极、与阳极和阴极相联的电沉积浴、以及连接到阳极和阴极的电源。该方法还包括驱动电源以使涂层电沉积在基材上。该涂层包括银基合金。该银基合金还包含钨和/或钼,其中钨和/或钼在银基合金中的浓度是在0.1原子百分率和50原子百分率之间。

[0008] 在又一方面中,提供一种形成电连接器的方法。该方法包括提供阳极、阴极、与阳极和阴极相联的电沉积浴、以及连接到阳极和阴极的电源。该方法还包括驱动电源以使涂层电沉积在导电性基材上。所述涂层包含银基合金。该银基合金还包含钨和/或钼。该方法还包括由具有涂层的导电性基材形成电连接器。

[0009] 在又一方面中,提供一种沉积涂层的方法。该方法包括提供阳极、阴极、与阳极和阴极相联的电沉积浴、以及连接到阳极和阴极的电源。该方法还包括驱动电源以使涂层电沉积到基材上。所述涂层包含银基合金。该银基合金还包含钨和/或钼,其中从水溶液中沉积出所述涂层。

[0010] 在又一方面中,提供一种物件。该物件包括基材以及形成于该基材上的涂层,该涂层包含银基合金。该银基合金还包含钨和/或钼,其中钨和/或钼在银基合金中的浓度为至

少1.5原子百分率并且该银基合金具有小于1微米的平均粒径。

[0011] 在又一方面中,提供一种物件。该物件包括基材以及形成于该基材上的涂层。所述涂层包含银基合金。该银基合金还包含钨和/或钼,其中银基合金具有小于涂层厚度的50%的平均粒径。

[0012] 在又一方面中,提供一种电气元件。该电气元件包括导电性基材以及形成于该基材上的涂层,该涂层包含银基合金,该银基合金还包含钨和/或钼。

[0013] 在又一方面中,提供一种电沉积浴。该电沉积浴包含银离子、钨和/或钼离子、以及至少一种络合剂。该电沉积浴适合于电沉积工艺。

[0014] 在又一方面中,提供一种电沉积系统。该电沉积系统包括电沉积浴、至少一个电极、和电源。电沉积浴包含银离子、钨和/或钼离子、以及至少一种络合剂。电沉积浴与至少一个电极相连,其中电源连接到至少一个电极。

[0015] 基于以下的详细说明并结合附图,本发明的其它方面、实施方式和特征将变得显而易见。这些附图是示意性的,而并非意图按比例绘制。为了清楚的目的,在每个附图中不将每个元件标出,也不示出对于使本领域技术人员能够理解本发明并非必需的本发明各实施方式的每个元件。以引用的方式并入本文中的所有专利申请及专利的全部内容以引用的方式并入。在发生矛盾的情况下,本说明书(包括定义)将起支配作用。

附图说明

[0016] 图1示出了根据一实施方式的电沉积系统。

[0017] 图2示出了根据一实施方式的一个物件。

具体实施方式

[0018] 本文描述了具有涂层的物件以及用于涂布涂层的方法。所述物件可以包括基材以及形成于该基材上的含银涂层。在一些实施方式中,所述涂层包含银基合金(诸如银-钨合金)。在一些情况下,所述涂层可以包括至少两层。例如,所述涂层可以包括:含银基合金的第一层、以及含贵金属的第二层。所述涂层可以显示理想的性质和特征,诸如耐久性(例如,耐磨性)、硬度、耐腐蚀性、和高导电性,这些性质和特征在例如电气用途和/或电子用途中会是有利的。在一些情况下,可以利用电沉积工艺涂布所述涂层。

[0019] 图1示出了根据一实施方式的电沉积系统10。系统10包括电沉积浴12。如下面进一步的描述,电沉积浴包括用于形成涂层的金属源以及一种或多种添加剂。在电沉积浴中设置阳极14和阴极16。电源18连接到阳极和阴极。在使用期间,电源产生形成阳极与阴极之间电压差的波形。电压差导致浴中的金属离子的还原,该金属离子以涂层形式沉积到阴极上,在此实施方式中阴极也起基材的作用。

[0020] 应当理解的是,图示说明的系统并非意图的限制性的并且可以包括多种修改,正如本领域技术人员所了解的。

[0021] 电沉积浴包括:用于金属源以及添加剂的流体载体。在一些实施方式中,所述流体载体为水(即,电沉积浴为水溶液)。然而,应当理解的是,也可以使用其它流体载体(诸如熔融盐、低温溶剂、酒精浴等)。在一些实施方式中,流体载体是水与至少一种有机溶剂的混合物(即,水浴可以包含至少一些有机溶剂)。本领域技术人员能够选择合适的流体载体。

[0022] 电沉积浴包括用于沉积具有期望组成的涂层的合适金属源。应当理解的是,当沉积金属合金时,合金中的所有金属组分在电沉积浴中具有其来源。金属源通常是溶解于流体载体中的离子。正如下面进一步的描述,在电沉积工艺期间,离子以金属或金属合金的形式沉积,从而形成涂层。一般来说,可以使用任何合适的离子。可以由金属盐提供离子。例如,硝酸银、硫酸银、氨基磺酸银可用于在沉积含银涂层时提供银离子;钨酸钠、钨酸铵、钨酸等可用于在沉积含钨涂层时提供钨离子。在一些情况下,所述离子可以包括钼。钼酸钠、钼酸铵、氧化钼等可用于在沉积含钼涂层时提供钼离子。应当理解的是,这些离子是作为例子而提供,许多其它源也是可以的。可以采用金属物质的任何合适浓度,本领域技术人员将能够通过常规试验来选择合适的浓度。在一些实施方式中,电沉积浴中的离子可具有在0.1g/L和100g/L之间、在5g/L和50g/L之间、或者在1g/L和20g/L之间的浓度。

[0023] 在一些实施方式中,电沉积浴中包含取代吡啶化合物。该取代吡啶化合物中含有吡啶环,其中吡啶环的至少一个氢被含官能团的取代基所取代。取代基可包括任何合适的官能团。该官能团的非限制性例包括:酰胺、酯、醚、羰基、胺、醇、或其组合。本领域技术人员将能够确定其它官能团。取代吡啶可含有至少一个取代基、至少两个取代基、至少三个取代基、至少四个取代基、或者至少五个取代基。取代吡啶化合物的一例为烟酰胺。正如本领域技术人员认识到的是,烟酰胺具有一个取代基,该取代基为酰胺官能团。

[0024] 如本文中所述,电沉积浴可包含可改善电沉积工艺和/或涂层品质的一种或多种添加剂。例如,电沉积浴可包含至少一种络合剂(即,络合剂或者络合剂的混合物)。络合剂是指可以与溶液中所含离子相互配合的任何物质。在一些实施方式中,络合剂或者络合剂的混合物可使至少两种元素的共沉积。例如,络合剂或者络合剂的混合物可使银与钨的共沉积。

[0025] 络合剂可以是有机物,例如:柠檬酸盐离子、含酰亚胺官能团的化合物、或取代吡啶化合物。络合剂可以是无机物,例如铵离子。在一些情况下,络合剂是中性物质。在一些情况下,络合剂是带电物质(例如,带负电荷的离子、带正电荷的离子)。络合剂的例子包括:柠檬酸盐、葡萄糖酸盐、酒石酸盐、和其它烷羟基羧酸类;氰化物;乙内酰脲类(例如,5,5-二甲基乙内酰脲)、丁二酰亚胺类(例如,丁二酰亚胺)、和含酰亚胺官能团的其它化合物;以及取代吡啶化合物(例如,烟酰胺)。

[0026] 一般来说,电沉积浴中可含有在0.1-200g/L浓度范围内、在一些情况下在40-80g/L浓度范围内的络合剂或者各络合剂的混合物。在一个实施方式中,络合剂的混合物包含5,5-二甲基乙内酰脲、柠檬酸、和烟酰胺。当络合剂是含酰亚胺官能团的化合物时,络合剂的浓度可以在30-70g/L或者40-60g/L的范围内。当络合剂是烷羟基羧酸时,在一些情况下络合剂的浓度可以在1-20g/L或者5-15g/L的范围内。当络合剂是取代吡啶化合物时,络合剂的浓度可以在0.5-20g/L或者0.5-5g/L的范围内。可以采用在这些范围之外的浓度,本领域技术人员将能够容易地通过常规试验来确定合适的浓度。

[0027] 在一些实施方式中,可将铵离子作为络合剂添加到电解质浴中并调节溶液的pH值。例如,电沉积浴可以包含在1-50g/L范围内、在10-30g/L范围内的铵离子。其它浓度范围也可以是合适的。

[0028] 在一些情况下,电沉积浴可包含至少一种湿润剂。湿润剂是指能够减小电沉积浴的表面张力并且/或者提高电沉积浴中气泡从表面上分离的能力的任何物质。例如,基材可

以包括亲水性表面,湿润剂可增强电沉积浴对基材的相容性(例如,润湿性)。在一些情况下,湿润剂也可减少所制造的金属涂层内的瑕疵数量。湿润剂可以包括:有机物、无机物、有机金属物质、或其组合。在一些实施方式中,湿润剂可选择为呈现与电沉积浴及其成分的相容性(例如,稳定性)。例如,湿润剂可选择为包含一种或多种亲水性物质(包括胺类、硫醇类、醇类、羧酸类和羧酸盐类、硫酸盐、磷酸盐、聚乙二醇(PEG)、或者聚乙二醇的衍生物)以增加湿润剂的水溶性。在一些实施方式中,湿润剂可以包括含氟表面活性剂。在一些实施方式中,湿润剂可以包括Zonyl®FSJ (Dupont) 或者Captone™ (Dupont)。

[0029] 可以采用任意合适的湿润剂浓度。例如,湿润剂的浓度可以在10微升/L和2000微升/L、在20微升/L和1000微升/L、或者在50微升/L和500微升/L之间。其它浓度范围也可以是合适的。

[0030] 本领域技术人员将能够选择适用于特定用途的离子、湿润剂、络合剂和/或其它添加剂的适当组合。一般来说,电沉积浴中的添加剂与电沉积工艺相容,即,电沉积浴可适合于电沉积工艺。本领域技术人员将能够知道适合于电沉积工艺的电沉积浴。同样地,本领域技术人员将能够知道当添加到电沉积浴中时将会使该电沉积浴不适合于电沉积工艺的添加剂。

[0031] 在一些方面中,可以利用各种技术来监测电沉积浴的内容物。例如,这些技术可测定电沉积浴中的一种或多种添加剂(诸如光亮剂、湿润剂、络合剂等)的浓度。如果添加剂的浓度低于或高于期望浓度,则可以调节电沉积浴成分使得其浓度在期望范围内。

[0032] 电沉积浴的pH值可以是大约2.0至12.0。在一些情况下,电沉积浴可以具有从大约7.0至9.0、或者在一些情况下从大约7.6至8.4、或者在一些情况下从大约7.9至8.1的pH值。然而,应当理解的是,pH值可以在上述范围之外。可以利用本领域技术人员所了解的任何合适试剂来调节电沉积浴的pH值。在一些实施方式中,利用碱诸如氢氧化物(例如,氢氧化钾)来调节电沉积浴的pH值。在一些实施方式中,利用酸(例如,硝酸)来调节电沉积浴的pH值。

[0033] 在一些情况下,本文中所述的电沉积浴的操作范围为5-100℃、10-70℃、10-30℃,或者在一些情况下为40-70℃。然而,应当理解的是,其它温度范围也可以是合适的。

[0034] 一般来说,电沉积浴可以用于任何电沉积工艺。电沉积通常涉及到通过使基材与电沉积浴接触并使电流经过电沉积浴在两个电极之间流动(即,由于两个电极之间的电势差)而在基材上沉积涂层。例如,本文中所述方法可以涉及到提供阳极、阴极、与阳极和阴极相联(例如,接触)的电沉积浴、以及连接到阳极和阴极的电源。如下面要更全面描述的,在一些情况下,可以驱动电源以产生用于制造涂层的波形。在一些实施方式中,可将至少一个电极用作被涂布的基材。

[0035] 一般来说,在电沉积工艺期间,在被涂布的基材上可存在电势,并且所施加的电压、电流、或电流密度的变化会导致作用于基材上的电势变化。在一些情况下,电沉积工艺可包括使用含一个或多个段的波形,其中各段涉及到一组特定的电沉积条件(例如,电流密度、电流持续时间、电沉积浴温度等)。波形可以具有任何形状,包括方形波形、任意形状的非方形波形等。在一些方法中,例如当形成具有不同部分的涂层时,波形可以具有用于形成不同部分的不同段。然而,应当理解的是并非所有方法采用具有不同段的波形。

[0036] 在一些实施方式中,可以利用直流电(DC)沉积法电沉积涂层或其部分。例如,可以

让恒定平稳的电流通过电沉积浴从而在基材上形成涂层或其部分。在一些实施方式中,可改变在电极之间所施加的电势(例如,电势控制或电压控制)和/或允许流动的电流或电流密度(例如,电流控制或电流密度控制)。例如,在电沉积工艺期间,可以包含电压、电势、电流和/或电流密度中的脉冲、振荡和/或其它变化。在一些实施方式中,受控电压的脉冲可与受控电流或电流密度的脉冲轮替。在一些实施方式中,可以利用脉冲电流电沉积、反向脉冲电流电沉积或其组合而形成涂层(例如,电沉积涂层)。

[0037] 在一些情况下,可以使用双极波形,包括至少一个正向脉冲和至少一个反向脉冲,即“反向脉冲序列(reverse pulse sequence)”。如上所述,本文中所述的电沉积浴尤其适合于利用复杂波形(诸如反向脉冲序列)沉积涂层。在一些实施方式中,至少一个反向脉冲紧跟在至少一个正向脉冲之后。在一些实施方式中,至少一个正向脉冲紧跟在至少一个反向脉冲之后。在一些情况下,双极波形包括多个正向脉冲及反向脉冲。一些实施方式可以包括含多个正向脉冲和反向脉冲的双极波形,各脉冲具有特定的电流密度和持续时间。在一些情况下,使用反向脉冲序列可以允许对所制造涂层的组成和/或颗粒尺寸进行调制。

[0038] 本发明的方法可采用标题为“利用负电流脉冲电沉积制造合金沉积物并且控制其纳米结构的方法、以及包含这种沉积物的物件”的美国专利申请公开第2006/02722949号中所述方法的某些方面,该专利申请的全部内容以引用的方式并入本文中。其它电沉积方法的各方面也可以是合适的,包括美国专利申请公开第2006/0154084和2007年11月15日提交的标题为“调整纳米晶体或者非晶态金属或合金的表面微观形貌的方法、以及利用这种方法所形成的物件”的美国申请序列号11/985,569、以及2008年5月14日提交的美国专利申请序列号12/120,564中所描述的,这些专利申请的全部内容以引用的方式并入本文中。

[0039] 可以利用电沉积工艺以至少 $0.001\text{A}/\text{cm}^2$ 、至少 $0.01\text{A}/\text{cm}^2$ 、或者至少 $0.02\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度涂布涂层。也可以使用在这些范围之外的电流密度。

[0040] 可以控制涂层的沉积速率。在一些情况下,沉积速率可为至少0.1微米/分钟、至少0.3微米/分钟、至少1微米/分钟、或者至少3微米/分钟。也可以采用在这些范围之外的沉积速率。

[0041] 本领域技术人员将会认识到,本文中所描述的电沉积工艺有别于化学沉积工艺,化学沉积工艺主要地或完全地利用化学还原剂而不是使用施加的电压来沉积涂层。本文中所描述的电沉积浴可基本上没有,例如,在不施加电压的情况下将会沉积涂层的化学还原剂。

[0042] 图2示出了根据一个实施方式的物件20。该物件具有形成于基材24上的涂层22。在一些实施方式中,该涂层包括多层。在一些实施方式中,该涂层可以包括形成于基材上的第一层26以及形成于第一层上的第二层28。各层可以利用合适的工艺来涂布,正如下面更详细描述。应当理解的是,涂层可以包括多于两层的层。也应理解的是,涂层可以仅包括一层。然而,在一些实施方式中,涂层可以包括两层,如图所示。在一些情况下,涂层可以形成于的基材的至少一部分表面上。在其它情况下,涂层覆盖整个基材表面。

[0043] 在一些实施方式中,涂层包含一种或多种金属。例如,涂层可以包含金属合金。在一些情况下,优选包含银的合金(即,银基合金)。这种合金也可以包含钨和/或钼。在一些情况下,优选银-钨合金。在一些情况下,合金中钨和/或钼的原子百分率可以在0.1原子百分率和50原子百分率之间;在一些情况下,在0.1原子百分率和20原子百分率之间。在一些实施方式中,合金中钨和/或钼的原子百分率可以是至少0.1原子百分率、至少1原子百分率、

至少1.5原子百分率、至少5原子百分率、至少10原子百分率、或者至少20原子百分率。也可以使用在此范围之外的其它原子百分率。

[0044] 在一些实施方式中,银基合金可形成涂层的第一层26。在一些实施方式中,包含一种或多种贵金属的第二层28可以形成涂层的第二层。在一些情况下,包含银合金的第一层形成于基材上,包含一种或多种贵金属的第二层形成于第一层上。合适的贵金属的例子包括:Ru、Os、Rh、Re、Ir、Pd、Pt、Ag、Au、或其任意组合。在一些实施方式中,可以优选金。在一些实施方式中,一层基本上是由一种贵金属构成。在一些实施方式中,优选的是层(例如,第二层)中没有锡。在其它情况下,一层可以包含包括至少一种贵金属和至少一种其它元素的合金。该元素可以选自Ni、W、Fe、B、S、Co、Mo、Cu、Cr、Zn和Sn等。例如,一层可以包含Ni-Pd合金、Au-Co合金、和/或Au-Ni合金。

[0045] 在一些实施方式中,涂层可以包括包含镍(例如,镍合金,诸如镍-钨)的层。在一些情况下,含镍层可以沉积在基材和银基合金层之间。在一个实施方式中,涂层包括:含镍的第一层、含银基合金的第二层、以及含一种或多种贵金属的第三层,其中第一层形成于基材上,第二层形成于第一层上,第三层形成于第二层上。

[0046] 涂层中的层可以具有任何合适的厚度。在一些实施方式中,有利的是层较薄,从而例如节约材料成本。例如,一层的厚度可以小于30微英寸(例如,在大约1微英寸和大约30微英寸之间;在一些情况下,在大约5微英寸和大约30微英寸之间);在一些情况下,层厚度可以小于20微英寸(例如,在大约1微英寸和大约20微英寸之间;在一些情况下,在大约5微英寸和大约20微英寸之间);在一些情况下,层厚度可以小于10微英寸(例如,在大约1微英寸和大约10微英寸之间。在一些情况下,在大约5微英寸和大约10微英寸之间)。在一些实施方式中,对一层的厚度加以选择使得在表面上的该层基本上是透明的。应当理解的是,其它层厚度也可以是合适的。

[0047] 第二层可以覆盖整个第一层。然而,应当理解的是在其它实施方式中,第二层仅覆盖第一层的部分。在一些情况下,第二层覆盖第一层表面积的至少50%;在其它情况下,覆盖第一层表面积的至少75%。在一些情况下,来自第一层的元素可结合于第二层中并且/或者来自第二层的元素可结合于第一层中。

[0048] 在一些实施方式中,优选的是第一层直接形成于基材上。这种实施方式相对于采用在第一层与基材之间的中间层的某些现有技术构造是优选的,因为省去这种中间层可以节约总的材料成本。尽管,应当理解的是在其它实施方式中可在第一层与基材之间形成一层或多层。例如,在一些实施方式中,可以在基材与第一层之间形成阻挡层。在一些实施方式中,阻挡层包含镍。在一些情况下,阻挡层包含镍-钨或者氨基磺酸镍。

[0049] 在一些实施方式中,可以形成润滑剂层作为涂层的上部。润滑剂层可以包含例如:有机材料、自组装单分子膜、碳纳米管等。

[0050] 在一些情况下,涂层(例如,第一层和/或第二层)可具有特定的微观结构。例如,涂层的至少一部分可以具有纳晶微观结构。文本中使用的“纳晶”结构是指其中晶粒的数量平均粒径小于1微米的结构。晶粒的数量平均粒径为各晶粒提供相同的统计重量,并且是这样计算的:把在代表性体积的物体内部所有球形等效粒径的总和除以晶粒总数。在一些实施方式中,晶粒的数量平均粒径可小于100nm。在一些情况下,银基合金具有小于银基合金层厚度的50%的数量平均粒径。在一些情况下,数量平均粒径可以小于银基合金层厚度的10%。

在一些实施方式中,涂层的至少一部分可具有非晶态结构。正如本领域中所知,非晶态结构是非晶体结构,其特征不在于在原子位置中不具有长范围的对称性。非晶态结构的例子包括玻璃、玻璃样结构。一些实施方式可提供在基本上整个涂层中具有纳晶结构的涂层。一些实施方式可以提供在基本上整个涂层具有非晶态结构的涂层。

[0051] 在一些实施方式中,涂层可以是具有面心立方结构的结晶。在一些实施方式中,涂层可以是固溶体,其中组成涂层的金属基本上以单个原子散布。可利用电沉积工艺来制造这种结构。固溶体可以区别于例如利用化学沉积工艺所形成的替代结构,其中将包括含第一金属物质(即,钨和/或钼)的第一相的颗粒分散在包括含第二金属物质(即,银)的第二相的涂层中,第二相具有与第一相不同的组成和/或结晶结构。在一些情况下,固溶体中可以基本上没有氧。

[0052] 在一些实施方式中,涂层可以包括具有不同微观结构的多个部分。例如,第一层可具有与第二层不同的微观结构。涂层可以包括例如:具有纳米晶体结构的一个或多个部分、以及具有非晶态结构的一个或多个部分。在一组实施方式中,涂层包含纳米晶体晶粒以及显示非晶态结构的其它部分。在一些情况下,涂层或其一部分(例如,第一层的一部分、第二层的一部分、或者第一层和第二层中的一部分)可以包括具有晶粒的一部分,其中这些晶粒的大部分具有直径大于一微米的粒径。在一些实施方式中,涂层可包括单独的或者与纳晶部分或非晶态部分组合的其它结构或相。本领域技术人员将能够选择适用于本发明的其它结构或相。

[0053] 有利地,涂层(即,第一层、第二层、或者第一层和第二层)可以基本上不含具有高毒性或其它缺点的元素或化合物。在一些情况下,也有利的是涂层基本上不含需利用具有高毒性或其它缺点的物质进行沉积的元素或化合物。例如在一些情况下,涂层中没有铬(例如,氧化铬),铬经常使用有毒的铬离子(例如, Cr^{6+})进行沉积。在一些情况下,可以从基本上没有氰化物的电沉积浴中沉积涂层。与某些以前的涂层相比,这种涂层可提供各种处理、健康、和环境上的优势。

[0054] 在一些实施方式中,金属、非金属、和/或类金属材料、盐等(例如,磷酸盐、或者氧化还原介体(诸如铁氰化钾)或其部分)可以包含于涂层中。

[0055] 可以利用本领域中已知的合适技术(诸如俄歇电子能谱(AES)、X射线光电子能谱(XPS)等)来定性涂层或其一部分或各层的组成。例如,可利用AES和/或XPS来确定涂层表面的化学组成。

[0056] 涂层可具有适合于特定用途的任意厚度。例如,涂层厚度可以大于约1微英寸(例如,在约1微英寸和大约100微英寸之间、在约1微英寸和50微英寸之间);在一些情况下,大于约5微英寸(例如,在约5微英寸和约100微英寸之间,在约5微英寸和50微英寸之间);大于约25微英寸(例如,在约25微英寸和约100微英寸之间,在约1微英寸和50微英寸之间)。应当理解的是,其它厚度也可以是合适的。在一些实施方式中,对涂层的厚度加以选择使得表面上的涂层基本上是透明的。可以利用本领域技术人员所了解的技术来测量厚度。

[0057] 如上所述,可以涂布基材30以形成具有涂层的物件。在一些情况下,基材可以包括导电性材料,诸如金属、金属合金、金属间材料等。合适的基材包括:钢、铜、铝、黄铜、青铜、镍、具有导电表面和/或表面处理的聚合物、透明的导电性氧化物等。在一些实施方式中,优选铜基材料。

[0058] 所述物件可以用于多种用途,包括电气用途,诸如电连接器(例如,插入类型的电连接器)。在一些实施方式中,电连接器上的涂层包括:包含银合金的第一层(该第一层沉积在基材上)、以及包含贵金属的第二层(该第二层沉积在第一层上)。涂层可以给该物件赋予理想的特性,诸如耐久性、硬度、耐腐蚀性、和降低的电阻率。这些性质对于电气用途中的物件(诸如电连接器会特别有利的,所述电气用途中的物件在与电路连接和/或分离时会遭受可以损坏或者降低该物件上导电层的电导率的摩擦或磨损应力。电连接器的非限制性例包括:红外连接器、USB连接器、电池充电器、蓄电池触头、汽车电连接器等。在一些实施方式中,涂层的第一层的存在可以为涂层提供耐久性和耐腐蚀性性质中的至少一部分。在一些实施方式中,涂层会赋予装饰特性,例如蓝色的色调和减低的变色。此外,第一层的存在可以使第二层厚度减小,由此显著减小物件上的贵金属的量。

[0059] 本文中所述的涂层可以给物件(诸如电连接器)赋予有利性质。在一些实施方式中,涂层或者涂层的各层可以具有低电阻率。例如,电阻率可以小于100微欧姆-厘米、小于50微欧姆-厘米、小于10微欧姆-厘米、或者小于2微欧姆-厘米。

[0060] 涂层或者涂层的各层可具有至少1GPa、至少1.5GPa、至少2GPa、至少2.5GPa、或者至少3GPa的硬度。本领域技术人员将能够容易地测量这些特性。

[0061] 如上所述,可以利用电沉积工艺形成涂层20。在一些情况下,可利用分开的电沉积浴来涂布涂层的各层。在一些情况下,可将各单个物件连接成可使它们相继地接触单独的电沉积浴,例如在卷盘工艺中。例如,可将物件连接到共用的导电性基体(例如,钢带)。在一些实施方式中,每个电沉积浴可与单独的阳极相联,并且互联的各物件可以共同连接到阴极。

[0062] 在一些实施方式中,本发明提供具有涂层的物件,该涂层在一种或多种潜在的腐蚀性环境中能够耐腐蚀并且/或者防护下面的基材不被腐蚀。这种腐蚀性环境的离子包括但不限于:水溶液、酸溶液、碱或碱性溶液、或其组合。例如,本文所描述的具有涂层的物件当接触到(例如,接触、浸泡等)腐蚀性环境(诸如腐蚀性液体、蒸汽、或高湿环境)时可以耐受腐蚀。

[0063] 可利用根据Class IIa协议的测试方法(诸如ASTM B845,名称为“Standard Guide for Mixed Flowing Gas (MFG) Tests for Electrical Contacts”)来评估耐腐蚀性,也可以用来评估具有涂层的物件的耐腐蚀性。这些测试概述了使具有涂层的基材样品接触腐蚀性气氛(即, NO_2 、 H_2S 、 Cl_2 和 SO_2 的混合物)的步骤。流动气体的混合物可以包含200+/-50ppb的 NO_2 、10+/-5ppb的 H_2S 、10+/-3ppb的 Cl_2 、和100+/-20ppb的 SO_2 。也可以控制温度和相对湿度。例如温度可以是30+/-1℃,相对湿度可以是70+/-2%。

[0064] 可以在接触腐蚀性环境达规定时间段之前和/或之后,根据上述测试方法中的一个测试方法来确定样品的低功率接触电阻。在一些实施方式中,可以根据技术要求EIA 364、测试程序23测定低功率接触电阻。一般来说,可以通过在指定的负荷和电流下使样品与具有规定的与样品接触的横截面积的测量探头接触而测量样品的接触电阻率。例如,可以在25g、50g、150g、200g等的负荷下测量低功率接触电阻。一般来说,随着负荷增加,低功率接触电阻减小。

[0065] 在一些实施方式中,具有涂层的物件具有减小的低功率接触电阻。减小的低功率接触电阻对于用于电气用途(诸如电连接器)的物件会是有用的。在一些情况下,在25g的负

荷下物件可具有小于约100mOhm的低功率接触电阻；在一些情况下小于约10mOhm；在一些情况下小于约5mOhm；在一些情况下小于约1mOhm。应当理解的是，所述物件也可以具有在此范围之外的低功率接触电阻。还应当理解的是，测量探头的接触横截面积会影响所测量的低水平接触电阻的值。下面的实施例不应认为是限制性的，而是本发明的某些特征的阐述。

[0066] 实施例

[0067] 此实施例显示各种样品中所实现的涂层厚度、钨含量、粒径、涂层硬度、和接触电阻。

[0068] 利用电沉积工艺，在水性电沉积浴中的基材上电沉积涂层。电沉积浴包含银离子、钨离子和络合剂。直接在基材上形成各涂层。此外，对于样品28-35，在进行电沉积银基合金之前，使镍层电沉积在基材上。

[0069] 表1和表2示出了这些涂层所获得的结果。

[0070] 表1. 各种样品的厚度、钨含量、粒径和硬度。N.D. = 未测定。

[0071]

样品	厚度（微米）	钨（原子%）	粒径（nm）	硬度（GPa）
1	2.9	1.0	22	2.4
2	3.1	1.5	20	N.D.
3	3.4	1.4	15	N.D.

[0072]

4	3.8	1.7	14	2.4
5	3.7	7.9	5	2.2
6	3.8	7.7	5	2.1
7	4.2	7.1	6	N.D.
8	4.1	6.4	7	1.6
9	N.D.	1.2	N.D.	N.D.
10	3.1	1.2	96	2.1
11	4.5	1.6	N.D.	N.D.
12	4.5	1.3	49	N.D.
13	9.8	1.4	55	2.6
14	7.5	1.4	49	N.D.
15	6.4	4.9	10	2.9
16	8.2	3.1	25	2.8
17	7.9	4.6	10	1.8
18	2.4	1.8	35	2.4

[0073] 表2. 各种样品的基材、钨含量和接触电阻。N.D. = 未测定。

[0074]

样品	基材	钨（原子%）	接触电阻（毫欧姆）
19	黄铜	1.3	4.6
20	黄铜	1.5	4.2
21	黄铜	2.9	6.8
22	黄铜	6.9	8.8
23	黄铜	7.0	7.2
24	黄铜	1.6	5.9
25	黄铜	1.9	5.3
26	黄铜	7.3	10.4
27	黄铜	5.5	N.D.
28	Ni/黄铜	1.8	7.7
29	Ni/黄铜	2.3	6.6
30	Ni/黄铜	6.8	8.4
31	Ni/黄铜	5.5	10.4
32	Ni/黄铜	0.9	6.6
33	Ni/黄铜	1.5	5.9
34	Ni/黄铜	6.7	8.4

[0075]

35	Ni/黄铜	7.4	8.0
----	-------	-----	-----

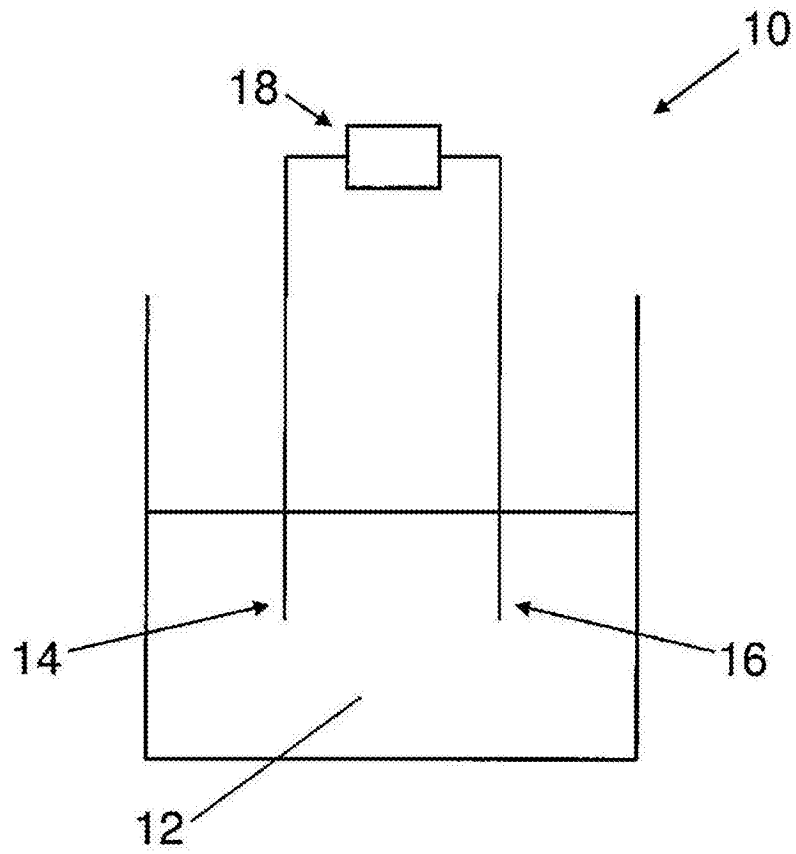


图1

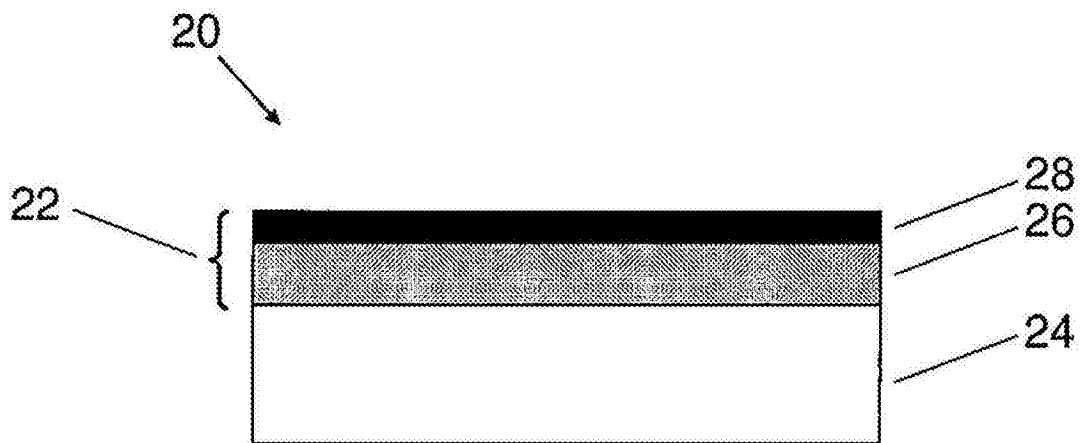


图2